



JP5282690

Biblio Page 1

**esp@cenet****OPTICAL RECORDING AND REPRODUCING DEVICE AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP5282690  
Publication date: 1993-10-29  
Inventor(s): TAKEORI AKIRA  
Applicant(s):: SEIKO EPSON CORP  
Requested Patent: ☐ JP5282690  
Application Number: JP19920079942 19920401  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G11B7/09 ; G11B7/135 ; G11B7/22  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a tilt sensor mechanism which is not affected by a temp. change by forming this mechanism of a light emitting body, bisected photodiodes and a sensor reflection plate having visible light transmittability.

**CONSTITUTION:** The divergent light emitted from a semiconductor laser 2 is converted into a laser beam by a collimator lens 3 at the time of writing and recording of data. This beam is reflected by a beam splitter and a galvanomirror 10 and is made incident on a moving head part 11. This beam is leapt up by a leap-up prism 14 and is condensed and cast onto the recording film 17 of a medium 18 by an objective lens 15. The objective lens 15 is actuated in an arrow D direction by a focus actuator coil 16 and is controlled so as to cast and focus the beam onto a recording film 17. The part on the recording film 17 irradiated with the laser beam is locally heated, by which the coercive force is lowered. The external magnetic field by a biasing magnet 19 exceeds the coercive force. The direction of the magnetization of the recording film of this time is inverted toward the direction of the external magnetic field. The coercive force is restored by the stop of the irradiation with the laser beam.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## 公開特許公報

昭52—82690

⑤Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 J 23/24  
B 01 J 23/84  
C 10 G 23/02

識別記号

②日本分類  
13(9) G 113  
13(9) G 112  
18 D 6

庁内整理番号  
6703—4A  
6703—4A  
6794—46

③公開 昭和52年(1977)7月11日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

## ④触媒組成物およびその製法

①特 願 昭51—146426

②出 願 昭51(1976)12月6日

優先権主張 ③1975年12月10日③イギリス国

④50641/75

③1976年11月26日③イギリス国

④50641/75

⑦発 明 者 トーマス・ビンセント・ウィツ  
タム

イギリス国クリーブランド・ス

トックトン・オン・テイス・  
ノートン・ザ・グリーン・ノー  
トン・ホール(番地なし)

⑦出 願 人 インペリアル・ケミカル・イン  
ダストリス・リミテッド  
イギリス国ロンドン市エス・ダ  
ブリュー1ミルバンク・インペ  
リヤル・ケミカル・ハウス(番  
地なし)

⑦代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

## 明 細 書

## 1. [ 発 明 の 名 称 ]

触媒組成物およびその製法

## 2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

(1) シュードベーマイトアルミナおよび/またはシュードガンマアルミナ、0～80%の粘土鉱物、少なくとも1種の2価金属の酸化物ならびに周期表第ⅤA、ⅥAまたはⅦA族の少なくとも1種の多価金属の酸化物からなり、かつ少なくとも0.5%の直径の押出成形物またはほぼ球形の顆粒の形状である触媒組成物。

(2) 2価金属の酸化物のうちの5～50%がアルミナと化学結合している特許請求の範囲(1)記載の組成物。

(3) 2価金属が鉄、コバルト、ニッケル、銅または亜鉛の1種またはそれ以上であり、かつ2価金属酸化物、第ⅤA、ⅥAもしくはⅦA族金属酸化物、アルミナおよびいずれかの存在する粘土鉱物のうちから25%を超える粘土鉱物を排除したものの合計を基準として一酸化物計算で2～8%

の程度で存在する特許請求の範囲(1)また(2)記載の組成物。

(4) 多価金属酸化物の含量が、該酸化物、2価金属酸化物、アルミナおよびいずれかの存在する粘土鉱物のうちから25%を超える粘土鉱物を排除したものの合計を基準として現実もしくは概念上の酸化物 $MO_3$ 、当該計算で7～17%の範囲である特許請求の範囲(1)～(3)いずれかに記載の組成物。

(5) 酸性条件下で形成される形のアルミナをも、シュードベーマイトアルミナおよびシュードガンマアルミナの0.5～10%の範囲で含む特許請求の範囲(1)～(4)のいずれかに記載の組成物。

(6) 粘土鉱物の割合が全組成の10～25%の範囲である特許請求の範囲(1)～(5)のいずれかに記載の組成物。

(7) 粘土鉱物の割合が全組成の45～65%の範囲にある特許請求の範囲(1)～(5)のいずれかに記載の組成物。

(8) 粘土鉱物がセピオライトである特許請求の

範囲(1)~(7)のいずれかに記載の組成物。

(9) 2~5mmの最大寸法、3~10mmの平均垂直方向線膨張率、0.3~0.8g/m<sup>2</sup>の嵩密度および0.5~1.5ml/gの気孔容積を有する顆粒の形状であつて、かつその気孔容積のうちの少なくとも0.03ml/gが2000オングストロームよりも大きな直径の気孔のものである特許請求の範囲(1)~(8)のいずれかに記載の組成物。

(10) 2~12mmの最大寸法、2~5mmの直径、20~75mmの平均垂直方向線膨張率、0.4~1.0g/m<sup>2</sup>の嵩密度および0.5~1.5ml/gの気孔容積を有する円柱形の押出成形物の形状であつて、かつその気孔容積のうちの少なくとも0.03ml/gが2000オングストロームより大きな直径の気孔のものである特許請求の範囲(1)~(8)のいずれかに記載の組成物。

(11) 実施例のいずれかに記載満示した組成物。

(12) (a)シュードベーマイト、(b)2価金属酸化物および/または熱分解して2価金属酸化物になりうる化合物、ならびに(c)多価金属酸化物および/

または熱分解して多価金属酸化物になりうる化合物の三つのうちの少なくとも二つと、組成物中に隨意にまたは好ましくは存在すべきその他の物質の一つまたはそれ以上とを一層にし；得られる混合物を押出法によりまたはほぼ球形の顆粒とする造粒法により成形し；未添加のすべての成分を加え；得られる生成物を乾燥、焼成することからなる特許請求の範囲(1)~(11)のいずれかに記載の組成物を製造する方法。

(13) 2価金属酸化物または熱分解して2価金属酸化物になりうる化合物をいずれかの多価金属の化合物と接触させる前にシュードベーマイトと接触させる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(14) 2価金属の硫酸塩を成形工程の前にシュードベーマイトと接触させる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(15) 成形後に押出成形物または球形近似顆粒物を50~80%範囲の相対湿度で乾燥する特許請求の範囲(13)~(14)のいずれかに記載の方法。

(16) 押出成形物または球形近似顆粒物を多価金

属化合物の添加前に500~900℃で焼成する特許請求の範囲(1)~(16)のいずれかに記載の方法。

(17) 硫酸または水溶性アルミニウム塩を、シュードベーマイト形で導入されたアルミナの0.1~1.0%のHNO<sub>3</sub>当量計量で、成形中に存在させる特許請求の範囲(1)~(16)のいずれかに記載の方法。

(18) 粘土鉱物を成形工程の前または間にシュードベーマイトと混合する特許請求の範囲(1)~(17)のいずれかに記載の方法。

(19) シュードベーマイトの粒子直径分布が下記

直径(ミクロン)	%
>600	0.0
300~600	0~15
105~300	5~45
75~105	0~20
40~75	15~30
20~40	10~30
10~20	0~30
<10	0~30

属 実施例に記載、満示した組成物の製法。

(20) 特許請求の範囲(1)~(19)のいずれかに記載の方法で得られる組成物。

(21) 特許請求の範囲(1)~(11)および(12)のいずれかに記載の組成物を還元および/または酸化することによつて得られる組成物。

(22) 特許請求の範囲(1)に記載の組成物によつて炭化水素誘導体を吸収しその誘導体から酸素原子を水素化的に除去する方法。

### 3. [ 発明の詳細な説明 ]

本発明は硫酸、特に硫酸律表第V~VIII族の金属化合物を含む硫酸；その製法；ならびに硫酸を使用する化学反応方法に関する。

本発明によれば、シュードベーマイトアルミナおよび/またはシュードガンマアルミナ、0~80%の粘土鉱物、少なくとも1種の2価金属の酸化物(場合によつて該アルミナと部分的または全体的に化学結合している)、ならびに硫酸律表第V A、VI AおよびVII A族の少なくとも1種の金属の酸化物からなり、かつ少なくとも0.5mmの直

径の押出成形物またはほぼ球形の顆粒の形状である触媒組成物が提供される。

本明細書において、引用する特許文献は英国特許庁発行の「アブリジメンツ・オブ・スペシフィケーションズ」の索引部に記載されているものであり、すべての百分率は特に指示のない限り重量％であり、組成物については650℃の空气中で不揮発性の成分を基準にして計算されている。

本明細書において酸化物の混合物について使用する「触媒組成物」なる表現は、それ自体が化学反応に対する触媒作用を有する組成物と、触媒の前駆体である組成物との両者を包含する（後者の例は、その酸化物がある程度まで遊離金属もしくは硫化物またはその両者に変えることにより、はじめて任意または所定の触媒活性を示すような組成物である）。通常、酸化物の混合物の形で添加され、焼成反応方法の寒触媒者により、硫化もしくは還元されるかまたはその両方がなされる。「多価」なる用語は、組成物中のいずれか特定の水準の原子価を意味するものではない。

での温度ではデルタアルミナ、そして約1200℃までの温度ではゼータアルミナである。（シュードガンマアルミナはガンマアルミナに近縁の遷移アルミナであり、このことはシュードペーナイトがアルファ・アルミナー水和物の近縁であることと似ている）。

シュードペーナイトのX線回折パターンは特徴的であり、結晶寸法150オングストロームの結晶性ペーナイトのX線回折パターンと区別され、そしてブラッグ角に対する0.5～1°のシフトおよび拡大した回折ピークを有する点（結晶性が低いことによる）ならびに第一X線干渉のシフトが約6.11オングストロームから6.3～6.8オングストローム内の値になる点においてペーナイトと相異なる。

シュードペーナイトは従来狭義に定義されてきたこともあり、本発明による触媒の部分となすシュードペーナイトはかかる従来の狭い定義の範囲外のアルミナ変種を含みうるものである。しかし組成物中のアルミナの少なくとも30％は、狭義

シュードペーナイトは、水含量および結晶寸法において、無定形アルミナ水和物とアルファ・アルミナー水化物（ペーナイト）との間の水和アルミナ中間体といえるものである。その水含量は普通20～35％である。その結晶粒径は典型的には20～50オングストロームであり、これと比較してアルファ・アルミナー水和物の結晶粒径は少なくとも150オングストロームでおそらくは1000オングストロームを越えることもある。シュードペーナイトの比表面積は典型的には200～400 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、この値はアルファ・アルミナー水和物の比表面積の少なくとも約2～4倍である。焼成の際に水が失われて、比表面積の無水アルミナが残る（ただし焼成温度がアルファ・アルミナを生成する程高くないことを条件とする）。典型的な比表面積は、300～800℃で6時間焼成したシュードペーナイトについては、200～600 $\text{m}^2/\text{g}$  例えば350 $\text{m}^2/\text{g}$ である。焼成生成物は、約850℃までの温度ではシュードガンマアルミナ、それから約1000℃ま

シュードペーナイトにおける如く2.5～50オングストロームの結晶粒径を有する。

担体用に好ましい形態のシュードペーナイトは、6.3～6.8、3.1～3.2および2.3～2.35オングストロームのX線回折最大値（Cu K $\alpha$ アルファ線）を有する。好ましくは、それは0.2～0.7 $\mu$ のタツブ（粒打）希密度を有する。好ましくは、それは250℃での焼成後に下記の吸着気孔分布を有する。

気孔直径（オングストローム）	気孔容積（ $\text{ml/g}$ ）
<60	0～0.2
60～120	0.02～0.5
120～800	0.05～0.5
800～2000	0.03～0.2
>2000	0.1～3.0
合 計	0.2～4.4

種々のアルミナについての有用な通覧および定義は、オスメントの論文（1973年1月8～12日、デトロイト開催、国際自動車技術者会議 I A E G、第730276号）およびアルコア・

リサーチ・ラボラトリイ発行のパンフレット「Alumina Properties」第2版(1972)に見出される。

好ましくは、触媒組成物の2価金属は遷移金属であるかまたはそれを包含し、特に、金属状態で触媒活性を示す1種またはそれ以上の遷移金属、例えば鉄、コバルト、ニッケル、銅または亜鉛である。一氧化物として計算した2価金属の割合は、該一氧化物、多価金属氧化物、アルミナおよび粘土鉱物(ただし25%を占める粘土鉱物を除く、後述参照)の合計を基準として1~25%特に2~8%の範囲が適当である。2価遷移金属氧化物とアルミナとの化学結合の程度は、組成物中の該氧化物の5~50%の範囲であるのが適当である。2価遷移金属氧化物に加えてまたはその代りに非遷移金属氧化物が存在する場合には、その非遷移金属氧化物は周期律表の第IIA族の金属の氧化物特にマグネシアであるのが好ましく、1~25%の非遷移金属氧化物(例えば約10%)が存在するのが適当である。(このものは粘土鉱物中に結

合した形で存在するマグネシアと別に考慮されるものであり、そのような結合マグネシアにさらに追加されるものである)。

好ましい触媒組成物において、2価金属氧化物がシュードベーマイトと緊密に結合されており、これは相当する可溶性塩とシュードベーマイトとを多価金属化合物の添加前に反応させることにより(多くの場合シュードベーマイト形成条件下でアルミナと共沈させることにより)達成される。

多価金属氧化物の割合は、該氧化物、2価金属氧化物、アルミナおよび25%を占める粘土鉱物を併除したもの(後述参照)の合計を基準とし、現実または概念上の氧化物MO<sub>3</sub>、当量として計算して、5~25%特に8~17%であるのが適当である。最も好ましくは、存在する多価金属氧化物はモリブデンもしくはタングステンまたは両者の氧化物であり、特に2価金属氧化物がコバルトもしくはニッケルまたは両者の氧化物であるときには上記の多価金属氧化物が最も好ましい。

金属氧化物類(2価および多価)とシュードベ

ーマイトに加えて、触媒組成物は、さらに別のアルミナを(適当にはシュードベーマイトアルミナとシュードガンマアルミナとを合せて0.5~10%の程度)含んでいてよい。このような別のアルミナは酸性条件下で形成される種類のものが好ましく、例えばアルミニウム塩(例：硝酸アルミニウム)または塩基性アルミニウム塩の酸性条件下での分解によって形成されるものであり、ここに用いる塩はそのものとして導入されてもよく、あるいは塩とアルミナ(例：シュードベーマイト)との反応によってその場で形成され、導入されてもよい。

粘土鉱物はいくつかの利点を与える。一つの利点は触媒組成物の押出成形品または顆粒状物が機械的強度を増すことである。粘度鉱物が存在する場合には、シュードベーマイトを下記限定の比較的大きな粒子として導入することができ、そのような大きな粒子は微粉砕粒子よりも収収上便宜である。他の利点は、もし触媒に酸性機能が必要とされるならば粘土鉱物によって酸性機能を導入

しうることである。(かかる酸性機能は塔底油の如き高分子炭素質物質の水素化処理に必要とされることがある)。使用しうる粘土類のうちで好ましいものは、カオリナイト、モンモリロナイト、アタパルジャイト(セピオライトを包含)、イライトおよびアロフエン、ならびにフラー土、クロライトおよびサーペンティンの如きその他の粘土である。変性粘土(例えば燐灰粘土、または例えば酸化カルシウムもしくは酸化マグネシウムによって中和した粘土)を存在させることができる。炭化水素を処理しかつ遊離炭素の形成を最小限にしようとする反応方法に不発明の触媒組成物を使用せんとするときには、粘土はセピオライトであるのが好ましい。

粘土鉱物に代えて、またはそれに加えて、合成ケイ酸塩を触媒組成物に含ませることができる。合成ケイ酸塩としては、例えばケイ酸マグネシウムまたは酸性ケイ酸アルミニウム(例：無定形もしくは結晶性ゼオライト)がある。特殊の目的には、組成物にハロゲンイオンまたは水硬性セメン

トを含ませることができる。

有効な機械的強度を得るためには、粘土鉱物の割合は10～25%であるのが適当である。どのような粘土鉱物が使用されるかにより、そして触媒が使用されるべき反応方法により、その割合は一層大きくなることがあり、例えば粘土鉱物がケイ酸マグネシウム(例:セピオライト)であるときには、例えば25～80%殊に45～65%になることがある。25%以上の超過分は希釈剤とみなされるが、かく希釈された触媒であつてもなお、沸点範囲200℃以下の炭化水素の水素脱硫化について適切な活性を保有し、そしてまた鋭い反応受容期間の結晶として安価な触媒が要求されるときには特に適当である。

触媒組成物の押出成形物または顆粒状物は、これらの最大寸法が25mm以下殊に2～12mmであるのが好ましい。押出物はほぼ円柱形であるのが適当であるが、その断面が非円形例えば橢円または浅梨葉状であつてよい。顆粒状物は適宜な方法例えばブリリング法または湿式造粒法によつて成

形されうる。典型的には平均の直径方向破壊強度は2kg以上であり、例えば円柱形押出物については20～70kgであり、顆粒状物については、その直径が2～5mmであるときには3～10kgであつてそれ以外の直径ではそれに相応する強度である。高密度は典型的には、押出物については0.4～1.0g/mlであり、顆粒状物については0.3～0.8g/mlである。

組成物は高気孔容積時に0.2ml/g以上例えば0.5～1.5ml/gの気孔容積を有し、そのうちの少なくとも0.03ml/gが直径2000オングストローム以上の気孔にあることが好ましい。表面積は100～400m<sup>2</sup>/gであるのが好ましい。以上のごとき微視的な性状値は、凝成されて既に触媒反応器に充填できる形態にある組成物に適用されるものである。

好ましい組成物において、シードペーマイトの粒径分布は上記の大気孔の高気孔容積と適切な粒子強度とを併せ与えるように選定される。粘土鉱物の存在下で使用するのが好ましい分布の一様線

においては、重量%分布は下記の範囲にならう。

直径(ミクロン)	%
>600	0.0
300～600	0～15
105～300	5～45
75～105	0～20
40～75	15～30
20～40	10～30
10～20	0～30
<10	0～30

粘土鉱物の存在が余り好ましくない別の分布状態では、下記のように最大直径が小さい。

直径(ミクロン)	%
>105	0.0
40～105	0～15
20～40	15～25
10～20	20～40
<10	30～50

本発明は以上に述べた組成物から、その炭化物官能の少なくとも一部を遊離状態に還元すること

により、または硫化物に変えることにより、あるいはその両方により、誘導される触媒組成物；ならびにシュードペーマイトを加熱処理により部分的にまたは全体的にシュードガンマアルミナもしくはデルタアルミナあるいは(余り好ましくないが)ゼータアルミナに変えた組成物；を包含するものである。

本発明は、(a)シュードペーマイト、(b)一種またはそれ以上の2価金属硫化物および/または熱分解して2価金属硫化物になりうる化合物、および(c)一種またはそれ以上の多価金属硫化物および/または熱分解して多価金属硫化物になりうる化合物の三つのうちの少なくとも二つと、前記の範囲または好ましい一またはそれ以上のその他の物質とを一層にし；得られる混合物を押出法によりまたはほぼ球形の顆粒とする造粒法により成形し；未だ添加されていないいずれかの成分を添加し；そして得られた生成物を乾燥し、焼成する；ことによる触媒組成物の製法を与える。

成分の好ましい混合順序においては、2価硫化

物または熱分解して2価酸化物になりうる化合物をいずれかの多価金属化合物よりも前に、シュードペーナイトと接触させる。かかる接触は熱分解して2価金属酸化物になりうる化合物とアルミニウム化合物とを、シュードペーナイト生成条件下で、共沈させることにより実施しうる。別法として、2価金属の可溶性化合物を、成形段階の前または間あるいは（余り好ましくないが）後に、既生成シュードペーナイトと混合してもよく、このような方法では可溶性化合物は強酸の塩、例えば硝酸塩であるのが好ましく、そして過剰の酸または可溶性アルミニウム塩が存在してよい。成形段階で成形された押出物または球近似体を、有利には50～90%の相対湿度で（このような湿度では強度が大きくなる）、乾燥させることができる。別法として成形体を水蒸気処理することができる。これらを焼成（例えば500～900℃）して、少なくともいく分かのスベネル生成を行なわせるのが好ましい。共沈法を用いる場合には、沈降物をその生成の48時間以内に乾燥、焼成す

るのが好ましい。

2価酸化物の添加と上記の如き乾燥および／または水蒸気処理および／または焼成との係に、多価金属の酸化物を、熱分解してそのような酸化物になりうる可溶性塩の形で適用するのが好ましい。かかる塩は金属をカチオンまたはアニオンの形で含んでいてよく、例えばモリブデンおよびタングステンハモリブデン酸アンモニウムまたはタングステン酸アンモニウムとして導入するのが適当である。次いで追加の焼成（例えば400～850℃）を行なうのが好ましい。

粘土添加物を存在させようとするときには、成形段階の前または間にそれをシュードペーナイトと混合するのが好ましい。この技法はその他の不溶性成分のいずれに対しても応用される。成形中に強酸または水溶性アルミニウム塩が存在するならば、それはシュードペーナイトとして導入されるアルミナの0.1～10%（ $\text{HNO}_3$ として計算）に相当するのが適当である。

好ましい成形法は湿式造粒、殊に皿形造粒機で

の湿式造粒であるが、バドルミキサーまたは混練機も使用しうる。通常顆粒を篩別して所望の気孔直径範囲を選定し、その後過剰寸法の顆粒を粉砕して再循環させ、そして過小寸法の顆粒を粉砕することなく、または粉砕して再循環させる。

触媒は種々の化学的反応法、殊に複素元素を含む炭化水素誘導体から複素元素を水素添加により除去する方法において有用である。（例えば接触法または燃焼用の炭化水素原料の水素脱窒、水素脱ハロゲン、水素脱硝、水素脱酸素および／または水素脱金属による精製法に有用である）。そのような方法においては、複素原子は、（それぞれ）硫化水素、ハロゲン化水素、アンモニアまたは水に変り（これらのものは物理的または化学的に容易に分離しうる）、あるいは金属または金属化合物になる（これは析出する）。この種の精製法は、水蒸気を接触反応させて水素、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンを（温度、圧力および水蒸気比によつて）種々の割合で含むガスを製造するための通常液体の炭化水素原料（ナフサ）からの硫

黄除去に直接である。本発明による好ましい触媒の高活性および特定の気孔寸法分布の特性として、従来利用できた触媒で水素脱硫しえた沸点範囲200℃以下のナフサに加えて、沸点範囲200～350℃の重質ナフサおよびクロシンを充分に水素脱硫するのに本発明の触媒を使用しうることが認められる。触媒が炭素生成によつて失活した場合には、水蒸気および空気で処理することによつて再生しうる。

本発明触媒のその他の用途としては、硫黄を含む原料ガスを用いて一酸化炭素と水蒸気とをシフト反応させて、二酸化炭素および水素を得る方法（この場合触媒は硫化物の状態にある）がある。本発明の触媒はシフト反応に先立つて一酸化炭素含有ガス中の窒素酸化物を分解するのににも使用できる。

#### 実施例1

##### 担体粉末の調製

(1)  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および水をそれぞれ1.25、1.0、54.5のモル比で含むアルミン酸

ナトリウムの溶液と、(ロ)  $Al_2O_3$ 、 $SO_3$ 、 $CO$ 、 $NO_3$  および水をそれぞれ1.0、3.0、0.13、0.26、12.6のモル比で含む硫酸アルミニウムおよび硫酸コバルトの溶液とを、60℃の温度および30ℓ/時(各溶液)の速度で連続式混合機に対して、各溶液を12.5ℓ使用するまで、供給した。混合機からの排出物を熟成タンクに捕集して、上記混合機作の終了後5分たつまで、攪拌せずに熟成した。かくして最初に生成した沈殿は30分間熟成し、最後に生成した沈殿は5分間熟成した。次いで連続式真空ろ過器でこのスラリーを25分間かけてろ過し、次いで蒸留上ナトリウムが含まれなくなるまで水(120ℓ/時の速度)で洗浄した。フィルターケーキを再びスラリー化し、再びろ過し、次いで10%硝酸アンモニウム溶液(50ℓ/時の速度)で洗浄した。このフィルターケーキを次いで90℃で一晩乾燥した。X線回折試験で、それは主としてシニードベーマイトであり、その結晶寸法は約32オングストローム、主ピーク値は6.44、3.15および3.32オ

ングストロームであることが判つた。一部の試料を750℃で6時間焼成して物理的性状を試験し次の結果を得た。

表面積： $285\text{ m}^2/\text{g}$

粉末容密度： $0.5\text{ g/ml}$

気孔容積分布：

気孔直径(オングストローム)	気孔容積(ml/g)
<60	0.11
60~120	0.12
120~800	0.15
800~2000	0.12
2000~20000	0.11
合 計	0.61

#### 粒子直径分布：

直径(ミクロン)	%
150~600	40.5
105~150	10
75~105	12
40~75	15.2
20~40	13
01~20	5
5~10	1

#### 担体の成形

乾燥はしたがまだ未焼成である担体用粉末のある量を、45°の傾斜角で40rpmで回転している18インチ造粒皿に供給した。約5mmまでの顆粒を形成するように水を徐々に供給した。これらの供給速度は、細粒を6kg/時の速度で排出成形するようなものであつた。顆粒は1000℃までの温度で揮発する物質を約60%含んでいた。これらの顆粒を120℃で6時間乾燥し、750℃で6時間焼成した。

#### 触媒の調製

焼成顆粒のある量を回転ドラムに入れ、そして11.5%の $M_0O_3$ を顆粒に適用するに足るモリブデン酸アンモニウム溶液(17.3%  $M_0O_3$ )を噴霧した。これを120℃で6時間乾燥し、550℃で6時間焼成した。その表面積は $285\text{ m}^2/\text{g}$ であり、その気孔容積分布は下記の通りであつた。

気孔直径(オングストローム) 気孔容積(ml/g)

<60	0.13
60~120	0.01
120~800	0.025
800~2000	0.015
2000~20000	0.06

寸法範囲2.4~4.75μ(ASTM 4~8)、容密度0.72g/mlおよび破壊強度3.6kgを有する部分を、後述の水素脱硫酸試験用に選定した。

この担体および触媒は深青色に見え、このことは酸化コバルトの大部分がアルミナと結合してスピネルを構成したことを示すものである。

#### 実施例2

同様乾燥シニードベーマイトからの触媒調製



使用したシュードペーマイトは下記の性質を有していた。

1000℃での損失:	3.5%
X線回折構造:	結晶寸法約45オングストローム、および主ピーク6.45、3.14および2.32オングストロームを有する無秩序シュードペーマイト。
250℃焼成後の表面積:	$280\text{ m}^2/\text{g}$
250℃焼成後の粉末密度:	$0.28\text{ g/ml}$

気孔容積分布:

気孔直径(オングストローム)	気孔容積( $\text{ml/g}$ )
<60	0.1
60~120	0.15
120~800	0.28
800~2000	0.04
2000~20000	0.60
合計	1.17

給速度で、硝酸コバルト(8.7%)および硝酸アルミニウム(4.6%)を含む溶液を噴霧した。造粒皿から排出される際の顆粒は1000℃までに揮発する物質59.5%を含んでいた。顆粒を乾切250℃のガスを用いて回転ドラム中で乾燥し、550℃で6時間焼成し、これを別の回転ドラムに移して、12.5%の $\text{MnO}_3$ を適用するに足るモリブデン酸アンモニウム液(17.3% $\text{MnO}_3$ )を噴霧した。かくして成分を負荷した顆粒を高相対湿度で80℃で乾燥し、550℃で6時間焼成した。この顆粒の表面積は $244\text{ m}^2/\text{g}$ であり、気孔容積分布は下記の通りであった。

気孔直径(オングストローム)	気孔容積( $\text{ml/g}$ )
<60	0.1
60~120	0.13
120~800	0.34
800~2000	0.09
2000~20000	0.03

寸法 $3 \pm 0.8\text{ }\mu\text{m}$ 、平均吸熱強度2.3 kgおよび嵩密度 $0.49\text{ g/ml}$ を有する部分を後述の粉末焼成

粒子直径分布:

直径(ミクロン)	%
150~600	24
105~150	10
75~105	7
40~75	15
20~40	25
10~20	10
5~10	10
<5	5

このシュードペーマイトアルミナ100重量部とセピオライト15.3重量部とをミキサーで5分間乾式混合した。損失分なしの基準でアルミナとセピオライトの割合は5:1であつた。混合物を35~45 kg/時の速度で1 m直径の皿形造粒機中に連続的に供給した。この時の造粒皿は垂直に対し $38^\circ$ の傾斜角であり、18 rpmの回転速度であつた。同時にアルミナおよびセピオライトの合計を基準にして、3.4% $\text{CoO}$ 、およびアルミナを基準にして3.75%の当量硝酸を与える供

実験用に選定した。造粒の色は深青色であつた。

### 実施例3

#### 粉砕シュードペーマイトからの強磁調整

シュードペーマイトは下記の性質であつた。

1000℃における損失:	4.0%
X線回折による構造:	結晶寸法が約45オングストロームであり、主ピーク(回折強度)が6.40、3.18および2.33オングストロームにあるシュードペーマイト。
250℃焼成後の表面積:	$268\text{ m}^2/\text{g}$
250℃焼成後の粉末密度:	$0.25\text{ g/ml}$

気孔容積分布:

気孔直径(オングストローム)	気孔容積( $\text{ml/g}$ )
<60	0.01
60~120	0.30
120~800	0.25
800~2000	0.08
2000~20000	0.43
合計	1.07

粒子直径分布：

直径(ミクロン)	% (重量)
40~105	1.5
20~40	20
10~20	39
5~10	20
≤5	17

これを5 kg/時の速度で18インチ皿形造粒機(傾斜角：垂直から33°、回転速度40 rpm)へ供給した。同時に、硝酸コバルト(8.1%)および硝酸アルミニウム(4.0%)を含む溶液を、アルミナを基準として3.6%の $\text{CoO}$ および3.75%の硝酸当量を与えるような計算速度で噴霧した。顆粒は8 kg/時の速度で排出され、1000℃まで乾燥する物質58.5%を含んでいた。顆粒を高相対湿度条件下で一晩80℃で乾燥し、次いで550℃で6時間焼成した。顆粒を回転ドラムに移して、計算量のモリブデン酸アンモニウム液(17%  $\text{MoO}_3$ )を噴霧することにより、 $\text{MoO}_3$ を1.2%負荷した。負荷後の顆粒を80℃で

ミキサーで52重量部のシュードベーマイトと69重量部のセビオライトを5分間乾式混合した。損失分なしの基準でアルミナとセビオライトとの割合は2:3であつた。この混合物を5 kg/時の速度で18インチ皿形造粒機(垂直から33°の傾斜角、38 rpmの回転速度)に供給した。同時に硝酸コバルト(8.5%)および硝酸アルミニウム(4.0%)を含む溶液を、アルミナおよびセビオライト基準で3.1%の $\text{CoO}$ とアルミナおよびセビオライト基準で2.6%の硝酸当量(硝酸アルミニウムから)とを与えるような速度で噴霧した。顆粒を7.5 kg/時の速度で排出させた。このものは1000℃での乾燥分5.1%を含んでいた。顆粒を高相対湿度において17時間乾燥し、6時間550℃で焼成し、そして回転ドラムに移して、計算量のモリブデン酸アンモニウム溶液(17%  $\text{MoO}_3$ )の噴霧によつて、1.6%の $\text{MoO}_3$ を負荷した。モリブデン負荷した顆粒を120℃で17時間乾燥し、550℃で6時間焼成した。このものの表面積は136  $\text{m}^2/\text{g}$ であ

17時間乾燥し、次いで550℃で6時間焼成した。その表面積および気孔容積分布は実施例2の顆粒のものと同じであつた。寸法範囲2.4~4.75  $\mu\text{m}$ (ASTM 4~8)、平均破壊強度3.6 kgおよび嵩密度0.55  $\text{g}/\text{ml}$ を有する部分を後述の水素脱硫酸実験用に選定した。顆粒は深青色であつた。

#### 実施例4

##### シュードベーマイト含量50%以下の触媒の調製

使用したシュードベーマイトは実施例2と同じものであつた。使用したセビオライトは下記の粒子直径分布のものであつた。

直径(ミクロン)	%
≥150	0
105~150	50
75~105	29
40~75	20
20~40	1
≤20	0

つた。寸法範囲2.4~4.75  $\mu\text{m}$ 、平均破壊強度4 kgおよび嵩密度0.52  $\text{g}/\text{ml}$ を有する部分を、後述の水素脱硫酸実験用に選定した。顆粒の深青色から、数%のコバルトスピネルが存在することが明かであつた。

#### 実施例5

##### 水素脱硫酸法

100  $\text{ml}$ の触媒床容積を有する実験室用反応器を用いて、実施例1~4の触媒を市販のコバルト・モリブデン触媒(Comox 471)と、下記の条件で比較実験した。

供給炭化水素：露点範囲17.4~34.9℃のガス  
オイル、切明硫黄含量0.2% w/w  
(Sとして)。  
温度：370℃  
圧力：450 psig  
 $\text{H}_2$ /オイル比：240  $\text{L}/\text{L}$ 液体  
オイル空間速度：2  $\text{L}$ 液体/ $\text{L}$ 触媒/時

触媒の硫化を完了して安定な触媒性能に達するように、各触媒を5日間操作処理した。次いで台

計55日間までの期間にわたつて間隔を置いて反応器出口での硫黄含量を測定した。各触媒がその操作期間の始めから終りまでその活性を維持したことが観察されたので、測定値の平均を以下に示す。触媒の特性および実験結果を表1に示す。

表 1

触 媒	触 媒 特 性				実 験 結 果		
	CoO %	MgO <sub>3</sub> %	濃度 g/l	粗粒 mm	出口相対活性		A 係数
					硫黄 ppm (w/w)	5~10日	検測値
実施例 1	2.2	11.5	0.70	2.4~4.75	70	19(14.5)	
2	2.9	12.5	0.49	3±0.8	40	25(19)	30 <sup>※</sup> (23)
3	3.2	11.2	0.54	2.4~4.75	50	26(20)	
4	2.7	11.6	0.52	2.4~4.75	88	12(9)	
市販 Comox 471	3.3	11.6	0.74	2.6	100	11(9.5)	14 <sup>※</sup> (9.5)

※ 5~55日

※ 15~50日

※ 相対活性 A は原料の硫黄含量と生成炭化水素の硫黄含量との比である。カッコ内の数値は別のバッチのガスオイルを用いての連続試験から得られたものであり、最初に挙げた数値よりも信頼度が低いと考えられる。

## 実施例6

## 押出成形触媒

実施例2のシュードペーナイト(1600g)、実施例4のセピオライト(400g)およびKordick(触媒)予備加熱粉末(80g)の乾燥混合物を、硝酸コバルト(66g CoO 当量)および硝酸アルミニウム九水和物(142g)を含む溶液(1800ml)で湿潤した。この湿潤混合物をバグミル混合し、3.2mm環状ダイスを経て押出した。押出成形物を高相対湿度で90℃で乾燥し、550℃で6時間焼成し、適当な長さ(10mm以下)に切断した。この切断した押出物を回転ドラムに移しアンモニウム七モリブデン酸塩の溶液(25.6%  $\text{MoO}_3$ )を噴霧して、12.2%の $\text{MoO}_3$ を押出物に適用した。これを90℃で乾燥し、450~550℃で焼成した。これらの組成および物理的性質を表2に示す。

得られた押出物を実施例5の方法における水素脱硫酸触媒として試験した。市販触媒(Ketjen 1243 ELD)および本発明の球状触媒も同様

に試験した。硫化完了後の触媒活性を表2に比「A」および「Aの自然対数値」として示す。表2の触媒活性は10日間にわたって維持されたものであり、その値はその後の連続試験においても維持された。

表 2

触 媒	実施例6	球状触媒	市販品
組成%			
CoO	3.8	4.1	4.0
$\text{MoO}_3$	12.3	13.03	12.2
650℃における損失	2.7	1.6	5.5
寸法、直径mm	2.5	2.4~4.75	3.0
平均長mm	<10	—	6.0
嵩密度g/ml	0.595	0.52	0.63
直径方向破壊強度(平均)kg/60(6mm長)	3.9	2.6	
摩滅損失%	<0.5	0.4	<0.50
表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	230	219	294
H <sub>2</sub> 密度 g/ml	3.28	2.891	2.825
H <sub>2</sub> 密度 g/ml	1.07	0.869	1.124
気孔容積 ml/g	0.632	0.805	0.536
平均気孔半径オングストローム	55	74	36
初期活性			
A	13.2	16.2	13.5
$\log_{10} A$	1.12	1.21	1.13